DERWENT-ACC-NO: 1991-068308 DERWENT-WEEK: 199110 COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Processing fish eggs for foods - by treating with endo type protease and carboxy-peptidase to decompose skins

PATENT-ASSIGNEE: AOBA KASEI KK (AOBA)

PRIORITY-DATA: 1989JP-0150838 (June 14, 1989)

Search Selected Search ALL Clear					
PATE	NT-FAMILY: PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
☐ APPLI	<u>JP 03015368 A</u> CATION-DATA:	January 23, 1991		000	

PUB-NO APPL-DATE APPL-NO **DESCRIPTOR** 1989JP-0150838 JP 03015368A June 14, 1989

INT-CL (IPC): A23L 1/32

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03015368A

BASIC-ABSTRACT:

Fish eggs of treated enzymically with endo-type protease and carboxypeptidase to decompose the skins of the eggs and they are used for foods.

ADVANTAGE: Efficiency of the process is improved.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03015368A **EQUIVALENT-ABSTRACTS:** 

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: D12 D13 D16 CPI-CODES: D02-A03A; D05-A02C;

## 19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-15368

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)1月23日

A 23 L 1/328

2114-4B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

図発明の名称 魚卵類の加工方法および魚卵類加工剤

②特 願 平1-150838

20出 願 平1(1989)6月14日

宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6 青葉化成株式 @発明者 千 葉 克 則 会社内 @発明者 佐 藤 宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6 侰 映 青葉化成株式 会社内 @発 明 者 前橋 和 友 宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6 青葉化成株式 ⑩発 明 者  $\blacksquare$ 宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6 青葉化成株式 会社内 勿出 願 人 青葉化成株式会社 宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6

最終頁に続く

明細書

### 1. 発明の名称

魚卵類の加工方法および魚卵類加工剤

### 2. 特許請求の範囲

- (1) エンド型蛋白分解酵素とカルボキシペプチ ダーゼを魚卵に併用して卵嚢分解および/または 卵嚢薄膜化するようにしたことを特徴とする魚卵 類の加工法。
- (2) エンド型蛋白分解酵素と脂質分解酵素を 魚卵に併用して卵嚢分解および/または卵嚢薄膜 化するようにしたことを特徴とする魚卵類の加工 法。
- (3) エンド型蛋白分解酵素とカルボキシペプチ ダーゼと脂質分解酵素とを魚卵に併用して卵嚢分解および/または卵嚢薄膜化するようにしたこと を特徴とする魚卵類の加工法。

(4) エンド型蛋白分解酵素を主体とし、これに カルボキシペプチダーゼと脂質分解酵素のうち少なくとも1種以上を組み合わせ含有するようにし たことを特徴とする魚卵類加工剤。

# 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は魚卵の卵嚢を分解したり卵嚢を薄膜化する加工法ならびにそのための魚卵類加工剤に関する。

# [従来の技術]

従来より、魚卵は生食用、塩蔵品、卵嚢を除去した卵粒の加工食品素材等として盛んに食用に供せられている。

しかし、魚卵は、その成育過程(成熟度)でその加工適性が著しく相違するため、その加工処理の際の魚卵の成育状況(成熟度による卵嚢組織の相違)により、出来上がった時の製品品質を著しく左右する。一般に魚卵は、それがまだ未成熟の

時期には、その卵嚢は厚くて比較的硬く、またそ の卵粒は個々の外皮が硬くやや小粒である。これ に対し、魚卵が成熟するにつれて卵嚢は薄く、破 れやすいものとなり、その卵粒は成熟するととも に軟化し、内容も充実して粒径の増大とともに食 味も向上する。

よって、例えばタラコの場合には、適切な熟度 のものや多少過熟気味のものは、その新鮮さに応 じてそのまま又は軽度の塩漬けにして生食用とす る。これに対し、過熟のものは濃度の高い塩漬け とするか、あるいは卵嚢を除去して塩漬卵粒のみ として他の加工食品素材(例えば、ふりかけ)等 として利用する。また、未熟のものは、卵嚢が塩 分の通過を阻害するので、長時間低温度に塩蔵し て熟成を計るなど、基本は原料のタラコの熟成度 と鮮度に対応して、用途向けにそれぞれに適切な 加工を行うのが従来からの利用方法であった。

上記事例のように、魚卵は塩蔵品として食用に 供することが多いが、成熟度による卵嚢組織の相 違により塩分やその他の呈味成分の吸収状態が著

気味になるよう処理し、濃厚な味付けにすること によって塩漬けの不均等化を回避せざるをえなく なる.

これら魚卵の成熟度による利用法の制約を軽減 し、塩、調味料等の浸透速度の増大を図る等とい った問題点を解決するための対策として、蛋白質 分解酵素を用いて魚卵の持つ卵嚢を分解したり、 あるいは薄膜化することが行われるように なった。 (特開昭 5 4 - 4 1 3 7 5 、 同 5 7 -74062)

## [発明が解決しょうとする問題点]

本発明者も、魚卵の成熟度による加工法や利用 法の制約を軽減し、卵囊の塩、調味料等の浸透速 度を増大して効率的な処理加工をすること、常に 均質な塩、星味成分、調味料等の浸透による製品 の品質の維持を図ること等のために、蛋白分解酵 素を魚卵に作用させる研究を始めた。

しかし、蛋白分解酵素を魚卵に作用させ、卵嚢 を分解及び薄膜化すると苦味が生成されることが エ品を保存する場合、魚卵蛋白を完全に変性させ

しく異なっている。魚卵の塩漬け処理は、卵嚢、 卵粒を構成する組織をひきしめ、食塩や、発色、 着色、呈味成分等の浸透を図り、これによって保 存性を高めた美味しい加工食品としたもので、 魚卵の付加価値を増大させる食品加工処理法で ある。なお、一般に魚卵の塩漬け処理は、細菌の 緊殖を抑制するために可及的に低温度(20℃以 下)で処理されているが、温度も魚卵の塩漬け効 果に影響を与える要素である。比較的高濃度の食 塩水を使用した魚卵の塩漬処理の場合でも、魚卵 の成熟程度に由来する魚卵外周の組織状態が塩漬 け効果を大幅に変化させる大きな要因となって いる。このため、未熟な魚卵の塩漬処理の場合に は、食塩の浸透が極めて緩慢となり、美味しい塩 潰品にはなりにくい。その解決策として、食塩濃 度を強化し、漬け込み温度を上昇するなどしてみ ても、処理時間短縮はかなり困難で、部分的な塩 の漬け過ぎ等のむらを招来し、さらには発色、着 色、星味にも不均一さが目立つこととなる。この ため未熟な魚卵の場合、結局は意識的に漬け過ぎ

かねてから問題になっていた。発明者達は、この 苦味発生の原因について研究したところ、魚卵の 卵嚢分解、薄膜化に用いられる蛋白分解酵素がエ ンド型分解様式を持つものであり、生成されるペ プタイドのC末端にはロイシン、イソロイシン、 バリン、フェニルアラニン等の疎水性のアミノ酸 を持ち、これらが苦味として感知されるものと考 えられる、との知見を得た。この苦味は独特のも ので、調味料等の使用でもほとんど軽減すること は出来ずに、魚卵加工品の商品価値を著しく低下 させるものである。

従来は15℃前後の比較的低い魚卵の処理温度 帯で作用させているが、このような低温処理をす る場合、魚卵の風味・鮮度の劣化は抑えられる が、目的とする卵嚢分解、及び薄膜化には非常に 長時間を要し、作業効率の著しい低下を引き起こ していた。・

また、エンド型の蛋白質分解酵素を魚卵に作用 させ、目的とする卵嚢分解或は卵嚢薄膜化魚卵加 る程(約70℃以上)加熱しなければ酵素の完全なる失活は難しく、また魚卵を生鮮食品と考えればもとより蛋白を変性させるような加熱方法は不可能である。従って、エンド型の蛋白質分解酵素を生鮮な魚卵に単独で作用させる処理方法は向いていない。

また、もし、魚卵にエンド型蛋白分解酵素が僅かでも残存した場合には、保存が低温下であっても残存酵素により徐々に蛋白分解が進むので、時間が経つと次第に苦味が増加される結果となる。このため従来は酵素の完全な失活を要件とした。

さらに、エンド型蛋白分解酵素だけでは、卵嚢膜を形成する細胞や組織の脂質(コレステロールを骨核とするもの、リン脂質、トリグリセリド、リポ蛋白など)を破壊しないので、目的とする卵嚢分解および薄膜化には非常に長時間を要し、作業能率の低下を引き起こす。

本発明は、上記のような従来技術の欠点を多酵素の併用により解消し、魚卵の加工能率を向上させるとともに、加工製品の呈味を改善・改良し、

シペプチダーゼが作用して苦味発生の原因を除去するので、時間経過後でも苦味の発意は認められず却って呈味が改良される。このため酵素に対して、強度の失活処理を要しない。

本発明に使用されるエンド型蛋白分解酵素は、その採取源に由来して植物類(パパイヤ、パインアップル等)、カビ類(Aspergillus,同sojae,Penicillium duponti等)、パクテリア類(Bacillas subtilis, streptomyces griseus等)より抽出精製したものを指す。

更に、卵嚢膜のない保形魚卵という新規製品を具 現化したものである。

### [問題点を解決するための手段]

本発明者らは上記の技術的問題点を解決すべく、以下の手段を開発したものである。

特許を受けようとする第1の発明はエンド型蛋白分解酵素とカルボキシペプチダーゼを魚卵に併用して卵嚢分解および/または卵嚢薄膜化するようにしたことを特徴とする魚卵類の加工法である。

本発明の本旨は、エンド型蛋白分解酵素を用いて魚卵の卵嚢膜を分解した際に起こるで、水を別の蛋白分解酵素カルボギ・は、サインとは、サインとは、サインを開かれて、サインを開かる。本発明によれば、、サインを関いるのは、、サインを関いるのは、、サインを関いるのは、、サインを関いるのは、、サインを関いるのは、、サインを関いるのである。本発明によれば、分解が進み苦味が生じたとしても、これにカルボキ

また、カルボキシベプチダーゼは、その採取源 に 由来 して 植 物 類 (ミカン、小 麦 等)、 カビ 類 (Aspergillus oryzae.Penicillium janthinellum 等)、酵母類 (saccharomyces cerevisiae等)より抽出精製した蛋白分解酵素を 指す。

酵素は概して水、食塩水に分散溶解し、その活性はPH4~9、好ましくはPH5~8、更に好ましくはPH5.5~7.5の範囲で発揮される。また酵素は温度10℃以上で徐々に活性を頭をになり、至適温をし、30℃以上では活性が顕著になり、至適温をは40℃以上とされるが、70℃を越えるとのは40℃以上とされるが望ましい。

酵素の濃度は、勿論魚卵の加工目的に合致するように調整されるが、概括して次の3つ態様に分けられる。

(イ) 魚卵への酵素処理を強度に実施する場合には、エンド型蛋白分解酵素 0.01 ~1%を淡水又は食塩水中に含有させ、カルボキシペプチダーゼは

エンド型蛋白分解酵素量の1/10以上を併用し、攪拌しながら30~70℃の処理温度で2時間以内漬けた後、浸漬水を切り、冷水又は食塩水で魚卵を洗滌する。

(ロ)酵素処理を中程度に実施する場合には、 (イ)と同様の方法で、エンド型蛋白分解酵素 0.001%~ 0.5%を淡水又は食塩水中に含有させ たものに、カルポキシペプチダーゼをエンド型蛋白分解酵素量の1/10以上入れて併用し、処理温度 を10~60℃に低下させるとともに、処理時間 を短めにして分解の進行を低減する。処理後費 水を切り、15℃以下の冷水又は食塩水で魚卵を 洗洗する。

(ハ)塩漬け熟成を補助する場合には、塩漬けに使用する食塩溶液(必要により発色剤、着色剤、 呈味料、その他を含有させる)に 0.001~1%の エンド型蛋白分解酵素を入れて併用したものを、 pH5~9 に調整したうえ、これに魚卵を漬け込み、処理温度が5~20℃の場合には24時間以 下の浸渍処理し、20~40℃では10時間以下

の脂質(コレステロールを骨格とするもの、リン脂質、トリグリセリド、リポ蛋白など)の結合を破壊する。その結果、これらの有する撥水性や構造上の強度を低下、脆化するためエンド型蛋白分解酵素の組織内への侵入とその作用を容易にしか関ウできる。更には脂質の分解により、不飽和脂肪酸が組織中の存在では酸化されるり、酸化臭の発生も軽減される。

なお、本発明におけるエンド型蛋白分解酵素は 第1発明の場合と同じである。

また、ここで脂質分解酵素というのは、その 採取源に由来して植物類(ライ麦、小麦、 大豆等)、カビ類(Aspergillus nigerRhizopus de lemar, Penicillum cyclopium等)酵母類 (candida paralipoytica 等) より抽出精製した ものを指す。

本発明の場合の酵素活性のpH、温度条件、濃度条件も、第1発明の場合とほぼ同じである。

の浸渍処理となり、40℃以上では3時間以下の 浸渍処理となす。その際、攪拌状態を保持して 卵嚢、卵粒の外壁の脆弱化、粗質化を図るとする。 塩漬け後の魚卵は15℃以下の冷水、食塩・水粒で 塩漬け後の魚卵は15℃以下の冷水、食塩・水粒で 塩液し、漬け込み液を管中に長時間をかけて 塩酸る場合には、酵素の若干量を残存での を図る場合には、酵素の方解で を図る場合には、砂水を図り、より均 の魚卵ができる。

本発明方法によって、卵嚢分解・薄膜化された 魚卵は、星味・風味が飛躍的に改善され、長期保 存においても不快な苦味・フレーバー等の発生も 全く認められず、極めて良好であった。

特許を受けようとする第2の発明は、エンド型蛋白分解酵素と脂質分解酵素を魚卵に併用して卵嚢分解および/または卵嚢薄膜化するようにしたことを特徴とする魚卵類の加工法である。

脂質分解酵素は、卵嚢膜を形成する細胞や組織

特許を受けようとする第3の発明は、エンド型 蛋白分解酵素とカルボキシペプチダーゼと脂質分解酵素とを魚卵に併用して卵嚢分解および/また は卵嚢薄膜化するようにしたことを特徴とする魚 卵類の加工法である。

これは、三種類の酵素を組み合わせ、第1 発明、第2発明の両方の作用を同時に行わせて、 相乗効果を狙ったものである。すなわち、エンド 型蛋白分解酵素による蛋白分解作用によって生む る苦味をカルボキシペプチダーゼの蛋白分解作用 によって除去し、苦味を感じさせないように用 によって除まし、古味を感じさせないように と共に、脂質分解酵素によって卵嚢分解速度を速め、 を分解し、これによって卵嚢分解速度を速め、 かもフレーバーを改良しようとするものである。

本発明の場合の適用魚卵の範囲、使用酵素の範囲、酵素活性のためのpH、温度条件、濃度条件などは、第1発明、第2発明の場合と同じであるので、ここでは省略する。

特許を受けようとする第4の発明は、エンド型 蛋白分解酵素を主体とし、これにカルボキシペプ チダーゼと脂質分解酵素のうち少なくとも一種以上を組み合わせ含有するようにしたことを特徴と する魚卵類加工剤である。

第1発明から第3発明までは、魚卵類の加工法 という方法の発明であるのに対し、第4発明の加工 魚卵類加工剤という物の発明である。本発明の実 施態様には、①「エンド型蛋白分解酵素にカルボ キシペプチダーゼを組み合わせ含有した魚卵類加 工剤。」、②「エンド型蛋白分解酵素に脂質分解 酵素を組み合わせ合有した魚卵類加工剤。」、ダ ーゼと脂質分解酵素を組み合わせてなる魚卵類加工剤。」、ダ ーゼと脂質分解酵素を組み合わせてなる魚卵類加工剤。」などがある。

本発明の場合の適用魚卵の範囲、使用酵素の範囲は、第1発明、第2発明の場合と同じであるのでここでは省略する。

## [ 実施例2]

実施例1に従い剝皮タラコを製造し、フィルム密封したまま8℃の恒温器内で10間放置した後、食味を調べた。異味、異臭は全く感知されず、むしろ風味が増強され良好な状態であった。

### [実施例3]

冷凍かずの子を室温下で解凍した後、過酸化水素を1%含む6%食塩水中で24時間滲漬後、水洗いし過酸化水素分解のため、カタラーゼ 0.1%とエンド型蛋白分解酵素(ナガーゼ、長瀬産業 0.01%とカルボキシベブチダーゼ(CPASE-W、
ペフラル)0.005%を含む10%食塩水(45℃)で30分間滲漬後、飽和食塩水(温度30℃)に移して、攪拌浸漬を12時間行ない、水切りした。出来上がった剝皮かずの子口中に苦味は全く感じられず、良好な状態であった。

#### [実施例]

次に、本願発明の実施例について説明する。

#### [実施例1]

## [ 実施例4]

実施例3に従い剝皮かずの子を製造し、容器に移し密封して8℃の恒温器に10日間放置した後、食味を調べた。苦味は全く感知されず、むしろ旨味が増強され良好な呈味を示していた。

## [寒施例5]

#### (実施例1、2の対象例)

ものはまだ完全に卵嚢は分解されてなく60℃、30分恒温器内に放置後のタラコは、わずかではあるが、異臭が感じられた。更に、このタラコを10日間8℃で放置した後、取り出して食味を検討したが、異臭が増強され、好ましくなかった。

### [実施例6] (実施例3、4の対象例)

冷凍かずの子を室温下で解凍した後、過酸化水素を 1%含む 6%食塩水中で2 4時間浸漬後、水洗いし過酸化水素分解のため、カタラーゼ 0.01%とエンド型白分解酵素(ナガーゼ、長瀬窟浸漬後、飽和食塩水(45℃)で30分間浸渍を12時間行ない、水切りした。このものを強けしたまま 8℃恒温器内で10日間放置の子は皮が低に不快な苦味が感じられた。 選拌浸漬12時間後の剝皮がずの子は皮が低に不快な苦味は増大し、食味を調べたが、不快な苦味は増大し、食味は考しく劣化していた。

処理時間を従来に比較して短縮させることができる。

更に、本発明は、仮に僅かな工とと型番目の発展が残存し、その残存酵素の作用により蛋白の保存酵素の作用によりである。 が現まが生じたれたカルボキシの原因のはでは、 が脱苦味が生じたれたカルボキシの原因のででは、 が脱苦味がはして、苦味の発想は認めの発 するって呈味が改良される。の発想は認めのの ず却、エンド型のののとことを での失活処理を要しないので、蛋白の 変性を を はでいてきることとなった。

#### [効果]

叙上のように本願発明は、エンド型蛋白分解酵素、カルボキシペプチダーゼ、脂質分解酵素といった酵素類を組み合わせて用いることにより脱苦味、処理効率の悪さ、酸化臭など魚卵加工品の当面する問題を解決し、更には蛋白分解酵素単独では到底及ばなかった魚卵の成熟度による利用法の制約を軽減する効果がある。

第1発明は、まず、エンド型蛋白分解酵素を用いて製造する魚卵加工品の当面する問題、すなわち、エンド型蛋白分解酵素は分解時に生成されるペプタイドのC末端にロイシン、イソロイシン、バリン、フェニルアラニン等の疎水性のアミノ酸を持ち、これらが苦味として感知され、魚卵即は品の商品価値を著しく低下させるという技術課題をカルボキシペプチダーゼの分解作用によって除去し、苦味をなくす効果がある。

また、本発明は分解作用の異なる二種類の蛋白分解酵素を組み合わせ、同時に二重の蛋白分解作用を進行させることにより効率的な分解を行い、

待できることとなった。

更には脂質の分解により、不飽和脂肪酸が組織中の存在では酸化され易い形態にあったものが、その形態を逸脱してより安定化されるため、酸化臭の発生も軽減され不快な苦味・フレーバー等の発生も全く認められず極めて良好であった。

第3発明は、第1発明、第2発明の両方の効果を同時に期待できるものであり、卵嚢の分解および/または薄膜化処理の効率化と、不快な苦味・フレーバー等の発生も防止し、極めて良好な呈味の魚卵加工製品を製造することができる。

なお、本願発明の方法を用いれば、従来、卵嚢が肥厚して食用に供されなかった未利用の魚卵を 美味なる卵嚢分解・薄膜化製品に移行させたり、 卵嚢膜の分解消失した保形魚卵製品となしたりす ることができる。

すなわち、従来技術の欠点を多酵素の併用により解消し、魚卵の加工能率を向上させるとともに、加工製品の呈味を改善・改良し、更に、卵嚢膜のない保形魚卵という新規製品を具現化したも

のである.

第4発明は、魚卵を上記のようにその卵嚢を分解・薄膜化加工処理するための魚卵加工剤を具現化したものである。この魚卵加工剤を用いれば、魚卵の成熟度による利用法の制約を軽減して魚卵の美味しい塩漬、風味漬けなどといった魚卵の加工を極めて容易に行うことができる。

第1頁の続き

②発明者 小池 守得 宮城県仙台市若林区卸町1丁目5番地の6 青葉化成株式会社内